

JP62117815

Publication Title:

Filament of polyimide from pyromellitic acid dianhydride and 3,4'-oxydianiline

Abstract:

Polypyromellitimide filaments having high strength and high modulus are obtained by dry-spinning a solution of polyamide-acid of polypyromellitic dianhydride, 3,4'-oxydianiline and paraphenylenediamine, substituted derivatives thereof or 4,4'-diaminobiphenyl or 4,4'-diaminobenzanilide, then converting the polyamide-acid to the polyimide and drawing.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-117815

⑤Int.Cl.⁴D 01 F 6/74
C 08 G 73/10

識別記号

NTF
101

庁内整理番号

A-6791-4L
A-2102-4J

③公開 昭和62年(1987)5月29日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

④発明の名称 ポリピロメリットイミドフィラメント

②特 願 昭61-268772

②出 願 昭61(1986)11月13日

優先権主張 ②1985年11月15日③米国(US)④798512

②発明者 ロバート・サミュエル・アーウィン アメリカ合衆国デラウェア州19808ウイルミントン・アンド・ブルサイドドライブ 714

②出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー アメリカ合衆国デラウェア州ウイルミントン・マーケットストリート 1007

④代理人 弁理士 小田島 平吉 外1名

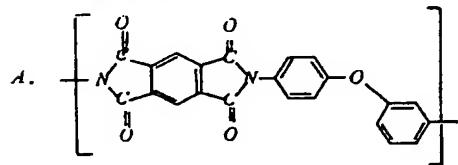
明細書

1. [発明の名称]

ポリピロメリットイミドフィラメント

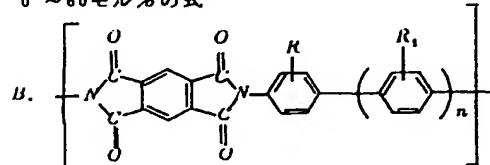
2. [特許請求の範囲]

1. 反復する式

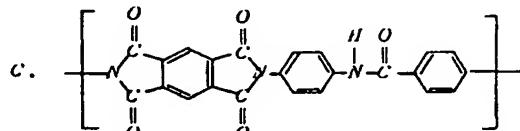


の単位と、

0~60モル%の式



または

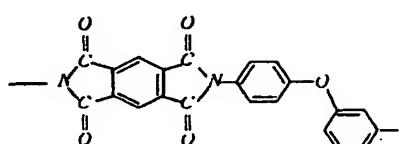


式中、 n は 0 または 1 であり、R 及び R_1 は同一もしくは相異なりハロゲン、低級アルコキシ、水素または低級アルキルからえらばれる。

の単位とより成るポリイミドから本質的に成るフィラメント。

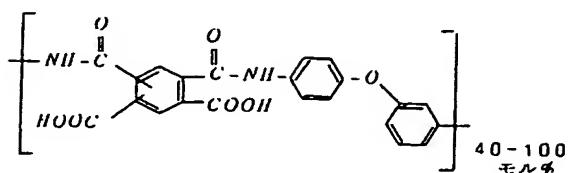
2. ポリイミド中に20~30モル%の式Bの単位が存在する特許請求の範囲第1項記載のフィラメント。

3. 式

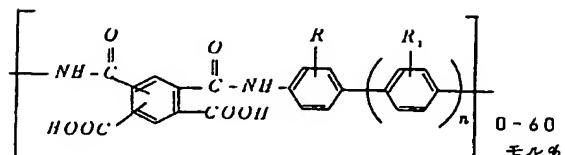


の反復単位から本質的に成る特許請求の範囲第1項記載のフィラメント。

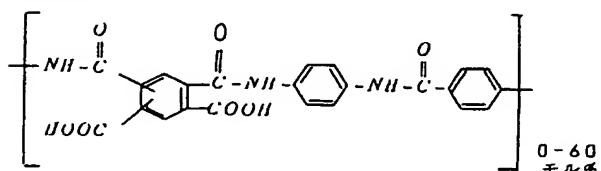
4. 式



と、



または



はモデュラスは補強用目的のためには不十分である。

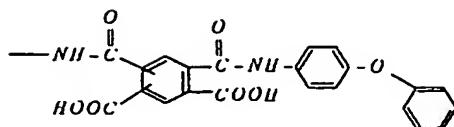
米国特許第3,415,782号はポリアミド-酸を成形物品へと形成し、次いでこの物品を処理してポリアミド-酸ポリマーをそのポリイミドへ転換する方法を開示している。そこに記載されているポリイミドポリマーはビロメリット酸ジ無水物とビス(4-アミノフェニル)エーテルまたはビス(4-アミノフェニル)サルファイドとから製造された。

上記米国特許第3,415,782号はポリイミドポリマーから成るフィラメントの場合、これらフィラメントの成る応用において、即ちカーボン、ガラス及びケブラー(Kevlar[®])芳香族アミド繊維が同時に用いられるプラスチック補強のためには、不十分な高モジュラスを有することが見出された。

本発明のフィラメントは、反復する式

とを有するファイバー形成性分子量のポリアミド-酸。

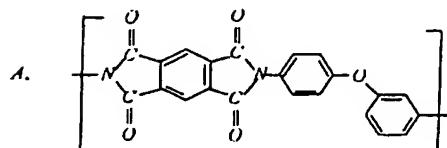
5. 式



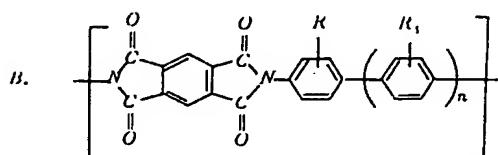
の反復単位より本質的に成る特許請求の範囲第4項記載のポリアミド-酸。

3. [発明の詳細な説明]

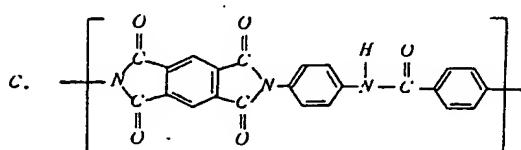
本発明は或る種の高強度及び高モデュラスを有するポリビロメリットイミドのフィラメント及びそれらを得る方法に関する。芳香族ポリイミド、そして特にポリビロメリットイミドは、それらの高温における物理的及び化学的の安定性によって良く知られている。或るポリイミドもしくは変性されたポリイミドは高温ファイバーとして商業化されてきたけれども、それらのテナシティーまた



の単位と、0~60モル%、好ましくは20~30モル%の式



または



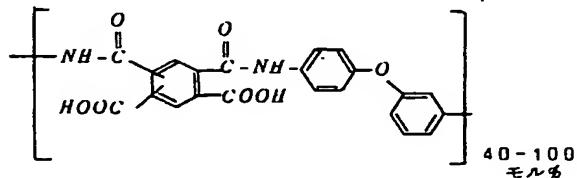
式中、nは0または1であり、R及びR₁は同

一もしくは相異なりハロゲン、低級アルコキシ、水素または低級アルキルからえらばれる。

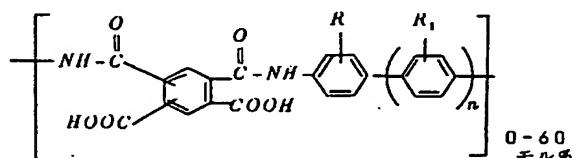
の単位とを含むポリイミドから本質的に成る。本発明のフィラメントは典型的には少なくとも約10g/d.のテナシティー及び少なくとも約250g/d.のモデュラスをあらわす。コポリマーのフィラメント、特に20~30モル%の式Bの単位が存在するフィラメントは、典型的には12g/d.を超えるテナシティー及び350g/d.を超えるモデュラスをあらわす。

本発明方法の好ましい一態様において、ピロメリット酸ジ無水物を先ず 3.4' - オキシジアニリンまたはそれとパラフェニレンジアミンとの混合物と、有機溶剤中で無水条件下に温度を反応期間中 50℃以下、有利には 30℃以下に保ちながら反応させるパラフェニレンジアミンは好ましいものであるが、その代りにそのハロゲン（好ましくはクロロハロゲン）、低級アルキル（即ち炭素 1～4

のアルキル）または低級アルコキシ（即ち炭素1～4のアルコキシ）で置換された誘導体または4,4'-ジアミノビフェニルを用いることができる。かくして式



八〇

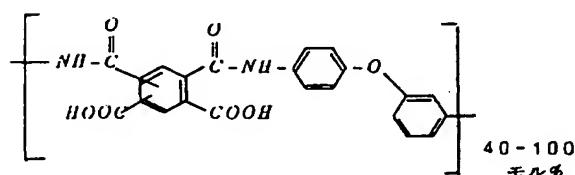


式中、 R 、 R_1 及び n は上記の意味を有する。

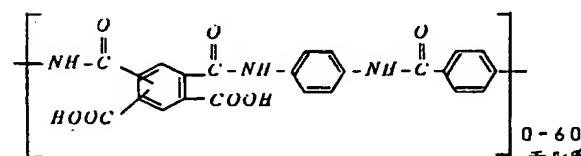
を有する、ファイバー形成性分子量のアミド-酸ポリマーの粘度溶液が提供される。

所望によりバラフュニレンジアミンを 4.4% -

ジアミノベンズアニリドで置き換えて式



及 5



のポリアミドー酸をつくることができる。

上記アミド-酸ポリマーの紡糸溶液をつくるための非常に適した方法は、約0.97当量の固体ビロメリット酸ジ無水物を、約1.0 当量の上記適切なジアミンの一つまたは両者を有機溶剤中に溶かした溶液へ添加することを含む。添加期間中反応容器の内容物を外部冷却によって常に50°C以下、好

ましくは30℃以下に保って発生する重合熱を除くことが望ましい。得られたポリマー溶液を次いで有機溶剤中ビロメリット酸ジ無水物の溶液またはスラリーの増分添加によって適当な溶液粘度に調整する。水は重合工程に有害な効果を及ぼすから、試薬及び溶液は本質的に無水あるべきであり、そして常に窒素下に保って湿気を排除すべきである。同じ理由で反応容器もまたジアミンを溶剤中に密かず前に窒素で掃気すべきである。

アミドー酸ポリマーを溶液の形態で調製するためには多くの有機溶剤が有用であるが、本発明方法におけるポリマー溶液を調製するため及びそれから強いフィラメントを直接乾式紡糸するために特に適当であることが見出されたものはジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ピリジン、及びピリジンと他の二つの溶剤のいずれかとの混合物である。殆どの場合N,N-ジメチルアセトアミド-ピリジンの混合物が好ましい溶剤である。

ポリアミド-酸紡糸溶液は約20%の固体分含量のものが特に適するけれども、10~26重量%またはそれ以上の固体分を含有する溶液を本発明方法において使用することができる。溶液の粘度は本発明方法によって強烈なポリイミド織維をつくる際の重要な要因である。例えば、ポリアミド-酸のジメチルアセトアミド溶液を紡糸するに当り溶液粘度が30°Cで800~10000 ポイズ、好ましくは1500~5000 ポイズの溶液から適当なフィラメントを乾式紡糸しうることが見出された。ブルックフィールド粘度計を用いポイズの単位で測定される溶液粘度は当量に近づくと急激に増大し従ってこれら溶液を調製するための好ましい方法に従えば、ビロメリット酸ジ無水物の溶液もしくはスラリーの最終的添加は注意して行なわなければならぬ。溶液粘度は当量点を超えると低下する。それ故紡糸溶液の調製に当りビロメリット酸ジ無水物の過剰を使用することを避けるのがポリマーの安定性のため重要なことである。

所望の溶液粘度に達したとき、N,N-ジメチルアセトアミド-ビリジン混合物中の好ましいポリアミド-酸紡糸溶液（これは紡糸に先立ち60°C以上の温度で長時間取扱わないことが好ましい）を、乾燥ガス例えば空素の間断のない供給で掃気されている加熱された紡糸カラム中へ紡糸口金を通じて押出す。通常ガス温度は200°C以下でよく、少數のフィラメントの場合は普通100~150°Cである。紡糸条件は新たに紡糸されるフィラメントがフィラメント全重量に基づき約20%乃至約35%、好ましくは約20~30%の紡糸溶剤を含むように調整されるべきである。フィラメントは約100~200 ヤード/分の速度で紡糸カラムから引き出すことができ、そして次に紡糸室から出た後、水または比較的金属塩を含まず且つ好ましくはイミド条件のもとで揮発しうる組成物で処理される。

紡糸されたフィラメントから強く、熱的に安定なポリイミドファイバーを得るための方法の後続段階は固定された順序で行なう必要はない。なぜ

なら本発明の範囲内にいくつかの変形方法が可能であるからである。既述した如く、これら後続の紡糸段階は紡糸されたフィラメントのポリイミドへの完全な転換及び高められた温度におけるフィラメントの延伸を包含する。

ポリマー中のポリアミド-酸結合のイミド化により紡糸されたフィラメントを強い、熱的に安定なポリイミドフィラメントへ転換することは、熱的手段によって行なうことができる。フィラメントの延伸は、転換工程後、即ち紡糸されたフィラメントを熱処理してイミドを形成した後に行なうことができる。フィラメントは通常450°~700°の温度範囲で少なくとも3%延伸される。ポリマーの組成、延伸比及び温度は変動しうるものであってこれは本発明のフィラメントを調製するときに考慮されなければならない。例えば後記実施例3のフィラメントの延伸、550°における6%はフィラメントの溶融をもたらす。

本発明のフィラメントのデニールはフィラメン

ト当り10デニールまたはそれ以上、そして各種の形状であることができる。フィラメントの典型的な用途は、それらのすぐれた張力の故に、保護衣類及びポリマー・アトリックス複合物のための補強材を包含する。

本発明のフィラメントは顔料、仕上げ剤及び同類物の如き典型的な添加剤によって修正することができる。或る場合にはこれらを紡糸溶液中に直接含ませることによってフィラメントの中へ有利に供給することができる。

ファイバーのテナシティー、伸張、及び初期モジュラスはT/E/Miとして、そしてそれぞれ常用のデニール当りのグラム(g/d)、パーセント、及びデニール当りのグラム(g/d)の単位において、コード化される。

以下の実施例は更に本発明を説明する。これらの実施例は本発明の代表例と見なされるが、実施した実験及び得られた結果のすべてではないことを了解すべきである。結果における変動は、主と

して異なる延伸温度と延伸比及び小規模の装置の実験的本質によって起こるファイバーデニールの変動性に起因するものと信じられる。

実施例 1

この実施例はピロメリット酸ジ無水物、3.4'-オキシジアニリン及びパラフェニレンジアミンのコポリマーからのポリアミドー酸フィラメントの製造、イミドへの転換及び高温における延伸を例示する。使用した3.4'-オキシジアニリン対パラフェニレンジアミンのモル比は3:1であり、従ってコポリマー中に75モル%の単位A(既述)が存在しそして25モル%の単位B(既述)が存在する。

無水条件下に、3.4'-オキシジアニリン48g(0.24モル)及びパラフェニレンジアミン8.84g(0.08モル)を乾燥ビリジン398mlと乾燥N,N'-ジメチルアセトアミド44mlとの混合物中に溶かした。(後者は紡糸原液のゲル化を防止するのに必要である。)この溶液に、室温で、予め乾燥し

たピロメリット酸ジ無水物67.68g(0.32モル)を、よく搅拌しながら一度に添加した。これが全部反応(溶解)したとき、ピロメリット酸ジ無水物5g/ジメチルアセトアミド50mlの溶液/スラリーを小分けにして添加して溶液粘度が乾式紡糸に適当なレベル(3000~4000ポイズと推定)に達するまで至らしめた。

この22%ポリマー含有の溶液を次の条件下に乾式紡糸した:

紡糸口金	0.005 インチ径の孔10個
パック	スクリーン
溶液温度	30 °C
カラム温度	135 °C
紡糸口金温度	80 °C
ガス温度	110 °C

操作性は優秀であった。紡糸されたファイバーを、仕上げなしに、穿孔されたドラム容器中へピドル(piddle)させそして熱処理した: 150°Cで20分+200°Cで20分+300°Cで30分。ファイバーの

粘着はなかった。ファイバーをコーン上へ巻き戻しそして18インチの熱チューブを通じ空素中で表I記載の各種温度及び延伸比において延伸した。送給速度は約5フィート/分であった。紡糸されたままのファイバーのdpfは約8dpfであった。

表 I

温度	延伸比	平均	最良破断
		T/E/Mi(g/d)	T/E/Mi(g/d)
- 紡糸のまま		1.8/125/2	2.0/134/28
550°C	4X	12.8/7.1/354	12.8/7.4/365
575	4.75X	14.7/4.7/427	18.1/4.9/574
600	4.7X	14.5/3.7/492	15.1/3.8/-
650	8.0X	12.8/2.8/519	14.1/3.3/555
675	6.1X	15.6/3.3/570	18.7/4.0/717
700	6.8X	13.1/3.0/592	13.6/3.6/835
700	10X	15.5/3.4/534	16.2/3.6/581
750	5X	3.6/3.7/168	4.0/4.1/172

実施例 2

前記コポリイミドとの比較のため、同様の操作

によりホモポリマーを、ジメチルアセトアミド/ビリジン(10/90)中ポリアミドー酸の22%溶液として調製した。これを上記コポリマーと同様の条件下に乾式紡糸しそして同じ方法でピドルされたパッケージとしてシクロイミド化した。

表IIはホモポリマーから得られた最良の張力性質がコポリマーのものよりも下であることを示す。後者の最高の延伸性は殆ど10Xであるのに対し、ホモポリマーは5X以上では延伸することができなかった。

表 II

ホモポリマーの延伸性及び性質

温度	延伸比	平均	最良破断
		T/E/Mi	T/E/Mi
500°C	3.8X	9.5/8.6/248	11.7/11.5/288
550	4.5	8.9/2.7/404	10.1/3.3/450
550	4.0	10.7/5.5/302	12.3/8.5/398
575	4.0	8.3/4.2/321	9.1/5.9/388

実施例 3

この実施例はピロメリット酸ジ無水物、3.4' - オキシジアニリン及びバラフェニレンジアミンのコポリマーの製造を例示する。それからフィラメントを紡糸し、イミドに転換し、次いで熱時延伸した。

底 一 合

3.4' - オキシジアニリン19.2g(0.096 モル)及びバラフェニレンジアミン6.92g(0.064 モル)を、乾燥ビリジン(154ml)と乾燥ジメチルアセトアミド(66ml)との混合物即ち重量比72:28の混合物中に溶かすことにより、ピリジン-ジメチルアセトアミド(72/28)中ポリアミド-酸の21.7%溶液をつくった。必要に応じ外部冷却しつつ10~20℃において、そして大気中の湿気を除くため穏やかな乾燥窒素流のもとに、ピロメリット酸ジ無水物32.0g(0.147 モル: 理論の82%)を迅速に定量的に混合した。ポリマー溶液を、所望の粘度に達するまでピロメリット酸ジ無水物5.0g(0.023モ

ル: 化学量論量の6.5 %過剰)のスラリー/溶液を小分け添加することによって高い嵩粘度に至らしめた。

紡糸及び熱処理

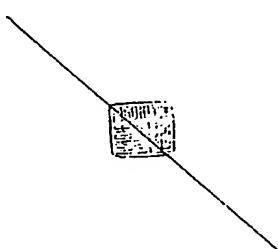
55℃に保たれたポリマー溶液を貯槽から、各孔の径 0.001インチの孔10紡糸口金を通じ、壁が均一に約 125℃に加熱されている直徑 6インチ×長さ16フィートのカラムの内部を 125℃で 6.0立方フィート/分の速度で流れる窒素の併流中へ、押出することによって乾式紡糸した。ファイバーは 3.75フィート/分で巻き取られた。

ヤーンを窒素下に炉中で 150℃/20分 + 200℃/20分 + 300℃/30分に加熱された穿孔された金属バスケットの中へビードルさせた。この点でフィラメントは $T/E/Ni/dpf = 1.60/136/36.8/7.18$ を有した。ファイバーを短いホットプレート上で窒素下に 500℃で 8Xに手で伸張すると平均 $T/E/Ni = 12/3.2/472$ 及び最高の個々のフィラメント破断 $15/3.8/557$ を与えた。 550℃及びそれ以上ではファ

イバーは溶融した。

実施例 4~7

実施例3のものと同様でそして表Ⅲに示す如きモル%の 3.4' - オキシジアニリンコモノマーを含有するコポリアミド-酸溶液を調製し、紡糸し、そして実施例3と同様に熱処理した。イミド化されたファイバーを一段で同様にホットプレート上をほぼ 1インチ接触距離で 450℃から 800℃の間の各種温度で延伸した。表Ⅲはこの温度範囲内における最大延伸比、最大の平均(5またはそれ以上の破断)張力性質、及び最良の单一破断性質を各組成について示した。



実施例	モル% 3.4' - オキシジアニリン	最大延伸比	平均		最良破断 $T/E/Ni$
			$T/E/Ni$	$T/E/Ni$	
4	100	5X	11/3/5.1/297	12.7/5.4/336	
5	60	6X	11.8/3.2/472	14.8/3.6/557	
6	50	6X	10.1/4.4/401	10.6/4.9/444	
7	40	4X	9.3/2.8/428	11.2/2.9/575	
	0	1.4X			2.8/3.3/118

ファイバーは認めうる非均質性を有した。

特許出願人 イード・アイ・デュポン・デ・ニモアス・
アンド・カンパニー
代理人弁理士 小田嶋 平吉
外 1/6